

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Borverbindungen, XII<sup>1)</sup>**<sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B-, <sup>13</sup>C- und <sup>14</sup>N-Kernresonanzstudien an Alkinylboranen**

Bernd Wrackmeyer und Heinrich Nöth\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstr. 1, D-8000 München

Eingegangen am 11. Juni 1976

$\delta^{11}\text{B}$ - und  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Alkinylboranen (1–20, Tab. 1, 2) legen eine  $\pi$ -Rückbindung der CC-Dreifachbindung zum Bor-Atom nahe.  $\delta^{14}\text{N}$ -Daten stützen diese Interpretation.  $\delta^{11}\text{B}$  ist infolge des Anisotropieeffektes der benachbarten Dreifachbindung stärker hochfeldverschoben als in Alkenylboranen. – Größe und Vorzeichen der Kopplungskonstante  $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$  in  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{B}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$  wurden mit Hilfe von Doppelresonanzmessungen  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$  bestimmt.  $\delta^1\text{H}$  der Ethinylprotonen wird vom Anisotropieeffekt und vom mesomeren Effekt kontrolliert.

**Nuclear Magnetic Resonance Studies on Boron Compounds, XII<sup>1)</sup>****<sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B-, <sup>13</sup>C-, and <sup>14</sup>N-Nuclear Magnetic Resonance Studies on Alkinylboranes**

$\pi$ -Back bonding of the CC-triple bond to boron accounts for  $\delta^{11}\text{B}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  of alkyneboranes (1–20, tables 1, 2).  $\delta^{14}\text{N}$ -data support this interpretation. The diamagnetic anisotropy of the CC-triple bond is responsible for an additional high field shift of  $\delta^{11}\text{B}$  compared with those of alkenylboranes. – The magnitude and sign of the coupling constant  $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$  in  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{B}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$  has been determined by means of double resonance measurements  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ .  $\delta^1\text{H}$  of the ethynyl protons depends on anisotropic and mesomeric effects.

Alkinylborane sind präparativ und bindungstheoretisch von großem Interesse. Thermisch stabile Alkinylborane erhält man, wenn neben Alkinylresten  $\text{R}_2\text{N}$ - oder  $\text{RO}$ -Gruppen am Bor gebunden sind<sup>2,3)</sup>. Tris(alkinyl)borane konnten bisher nicht hergestellt werden<sup>4)</sup>, und auch die Borane  $\text{RB}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})_2$  weisen nur geringe thermische Stabilität auf. Köster et al. beschreiben eine Reihe von Dialkylalkinylboranen  $\text{R}_2\text{B}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$  einschließlich ihrer  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte<sup>5)</sup>. Als Beispiele für die synthetischen Variationsbreiten der Alkinylborane sei die Hydroborierung und Überführung in Carborane<sup>6)</sup> genannt oder die Hydrostannierung<sup>3)</sup> bzw. Hydrophosphonierung<sup>7)</sup> von  $\text{R}_2\text{N}-\text{B}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}')_2$  zu neuen heterocyclischen Systemen. Insbesondere kommt den Alkinylboraten in jüngster Zeit große synthetische Bedeutung zu<sup>8)</sup>.

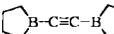
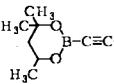
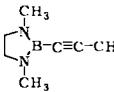
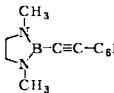
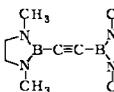
<sup>1)</sup> XI. Mittel.: B. Wrackmeyer und H. Nöth, Chem. Ber. 109, 3480 (1976).<sup>2)</sup> J. Soulié und P. Cadot, Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 3846.<sup>3)</sup> B. Wrackmeyer und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B 29, 564 (1974).<sup>4)</sup> Th. Onak, Organoborane Chemistry, Academic Press, New York 1975.<sup>5)</sup> R. Köster, H. J. Horstschäfer und P. Binger, Liebigs Ann. Chem. 717, 1 (1968).<sup>6)</sup> R. Köster, H. J. Horstschäfer, P. Binger und P. K. Mattschei, Liebigs Ann. Chem. 1975, 1339.<sup>7)</sup> H. Berger und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B 30, 641 (1975).<sup>8)</sup> E. I. Negiski, J. Organomet. Chem. 108, 281 (1976).

Die Bindungsverhältnisse in Alkynylboranen könnten ähnlich sein wie in Alkenylboranen, wo Wechselwirkungen zwischen dem unbesetzten  $p_z$ -Orbital des Bors und dem  $CC-\pi$ -Elektronensystem mit Hilfe von NMR und anderen physikalischen Methoden belegt werden konnten<sup>9)</sup>. Ferner wurden kürzlich  $\delta^{13}C$ -Werte für die  $\beta$ -Kohlenstoffatome der beiden Alkynyldibutoxyborane  $(n-C_4H_9O)_2B-\overset{\alpha}{C}\equiv\overset{\beta}{C}-R$  ( $R = H, n-C_4H_9$ ) mitgeteilt, die auf eine merkliche  $\pi$ -Rückbindung des Alkynylrestes zum Boratom trotz der Alkoxygruppen hinweisen<sup>10)</sup>. Eine eingehendere Diskussion der Bindungsverhältnisse bedarf aber umfangreicherer Kernresonanzdaten, z. B. auch der  $\delta^{11}B$ - und  $\delta^{14}N$ -Werte sowie der Kopplungskonstante  $^1J(^{13}C^{11}B)$ .

Die Kernresonanzdaten der von uns untersuchten Alkynylborane sind in den Tabellen 1–3 zusammengestellt.

Aus Tab. 1 wird ersichtlich, daß die  $^{11}B$ -NMR-Signale der Alkynylborane im Vergleich zu den entsprechenden Alkylboranen oder den Alkenylboranen zu höherem Feld verschoben sind. Diese bessere Abschirmung des Borkerns gegenüber den Alkylboranen könnte man mit einer  $(pp)\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem  $sp^2$ -hybridisierten Bor-Atom und dem  $sp$ -Kohlenstoff begründen. Daß die  $\pi$ -Wechselwirkung dafür nicht allein ver-

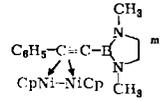
Tab. 1.  $\delta^{11}B$ - und  $\delta^{14}N$ -Daten von Alkynylboranen sowie Verschiebungsdifferenzen  $\Delta^{11}B$  zu Alkylboranen und Alkenylboranen und  $\Delta^{14}N$  zu den Alkylboranen

Nr.	Verbindung	$\delta^{11}B^{a)}$ (ppm)	$\Delta^{11}B^{b)}$ (ppm)	$\Delta^{11}B^{c)}$ (ppm)	$\delta^{14}N^{d)}$ (ppm)	$\Delta^{14}N^{d)}$ (ppm)
1	$(CH_3)_2B-C\equiv C-CH_3^{11)}$	-71.7	-14.3	-3.6	-	-
2	$(C_2H_5)_2B-C\equiv C-CH_3^{11)}$	-73.2	-13.3	-	-	-
3	$(n-C_3H_7)_2B-C\equiv C-CH_3^{11)}$	-72.6	+13.4	-	-	-
4	$(CH_3)_2B-C\equiv C-B(CH_3)_2^{d)}$	-73.5	+12.5	-	-	-
5		-76.3	+16.2	-	-	-
6	$C_6H_5B(C\equiv C-C_6H_5)_2$	-40.0	+37.5	+ 9.0 <sup>10)</sup>	-	-
7	$(CH_3O)_2B-C\equiv C-H^{11)}$	-21.6	+ 7.9	+ 4.2	-	-
8		-20.9	+ 9.6	-	-	-
9	$[(CH_3)_2N]_2B-C\equiv C-CH_3$	-23.8	+ 9.7	+ 6.4	+323	-14
10		-24.9	+ 7.7	+ 5.0	+310	-3
11		-24.4	+ 8.2	+ 5.5	- <sup>3)</sup>	-
12	$[(C_2H_5)_2N]_2B-C\equiv C-B[NC_2H_5]_2$	-24.0	+ 9.8	-	+245	-51
13		-24.0	+ 8.6	+ 5.9	+305	-9

<sup>9)</sup> B. Wrackmeyer und H. Nöth, Chem. Ber. **109**, 1075 (1976), und dort zitierte Literatur.

<sup>10)</sup> Y. Yamamoto und I. Moritani, J. Org. Chem. **40**, 3434 (1975).

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	$\delta^{11}\text{B}^{a)}$ (ppm)	$\Delta^{11}\text{B}^{b)}$ (ppm)	$\Delta^{11}\text{B}^{c)}$ (ppm)	$\delta^{14}\text{N}^{a)}$ (ppm)	$\Delta^{14}\text{N}^{d)}$ (ppm)
14	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$	-23.5	+21.1	+9.4 <sup>b)</sup>	- <sup>k)</sup>	-
15	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_2$	-23.0	+21.6	+8.9 <sup>b)</sup>	- <sup>k)</sup>	-
16	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{B}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$	-22.0	+22.9	-	+232	-27
17	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{B}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_2$	-22.0	+22.9	-	+238	-21
18	$[(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C})_4\text{B}]\text{Li}^{1)}$	+31.0	+9.9	+14.9	-	-
19	$[(\text{HC}\equiv\text{C})_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]$	+5.6	-	-	- <sup>m)</sup>	-
20		-28.9	+2.7	+1.0	- <sup>n)</sup>	-

a)  $\delta^{11}\text{B}$  bezogen auf  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  extern,  $\delta^{14}\text{N}$  bezogen auf gesättigte wässrige  $\text{NaNO}_3$ -Lösung extern, + Vorzeichen kennzeichnet Verschiebung zu höherem Feld.

b) Verschiebungsdifferenz zu einem Boran, in dem die Alkynylgruppe durch eine Alkylgruppe ersetzt ist ( $\text{R}_2\text{B}-\text{C}\equiv\text{CR} \rightarrow \text{R}_2\text{BR}'$ ).

c) Verschiebungsdifferenz zu einem Boran, in dem die Alkynylgruppe durch eine Vinylgruppe ersetzt ist ( $\text{R}_2\text{B}-\text{C}\equiv\text{CR} \rightarrow \text{R}_2\text{B}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

d) Verschiebungsdifferenz zu einem Boran, in dem die Alkynylgruppe durch eine Alkylgruppe ersetzt ist [ $\text{R}_2\text{N}(\text{R}')\text{B}-\text{C}\equiv\text{CR} \rightarrow \text{R}_2\text{N}(\text{R}')\text{BR}''$ ].

e) Zersetzt sich rasch bei Raumtemperatur.

f) Lit.<sup>5)</sup>

g) Vergleichsverbindung ist  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{B}$  ,  $\delta^{11}\text{B} = -49.0$  ppm<sup>11)</sup>.

h) W. G. Woods und P. L. Strong, J. Organomet. Chem. 7, 371 (1967).

i)  $^{14}\text{N}$ -NMR-Signal ist zu breit für eine Angabe von  $\delta^{14}\text{N}$ .

j) Vergleichsverbindung  $\text{R}_2\text{NB}$    $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ ;  $\delta^{11}\text{B} = -30.5$  ppm.

k) Verbindungen dimerisieren rasch.

l) W. D. Phillips, H. C. Miller und E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 81, 4496 (1959).

m) Lit.<sup>15)</sup>

n) Zu schlecht löslich, um ein  $^{14}\text{N}$ -NMR-Signal zu erhalten.

antwortlich sein kann, wird deutlich, wenn man  $\delta^{11}\text{B}$  der Alkynylborane mit den  $\delta^{11}\text{B}$ -Werten der entsprechenden Alkenylborane vergleicht, die alle bei tieferem Feld liegen. Eine mögliche Verdrillung und damit ein Absinken der  $\pi$ -Donorwirkung der Vinylgruppen darf man wohl außer acht lassen, da für Phenyldi(1-propinyl)boran (6) das 1-Phenyl-1-bora-2,5-cyclohexadien<sup>11)</sup> als Vergleichsverbindung gewählt wurde, in dem die CC-Doppelbindung maximal mit dem Boratom in  $\pi$ -Wechselwirkung steht. Dennoch liegt der  $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von 6 um 9 ppm bei höherem Feld. Auch die höhere Elektronegativität der Alkynylgruppen und die damit verbundene erhöhte  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des Bors kann die Verschiebungsdifferenzen nicht befriedigend erklären. Dies folgt aus einem Vergleich von  $\delta^{11}\text{B}$  für das Borat 18 mit  $\delta^{11}\text{B}$  für Tetraalkyl- bzw. Tetravinylborat, die 9.9 bzw. 14.9 ppm zu tieferem Feld verschoben sind, besonders deutlich. Somit trägt zum  $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von 18 sicherlich der Anisotropieeffekt der CC-Dreifachbindung bei. Der im Vergleich zur BC-Bindung in Alkyl- oder Alkenylboranen kürzere Abstand sollte sogar zu einer stärkeren Überlappung der  $p_z$ - $\pi$ -Orbitale führen. Die höhere Elektronegativität des sp-Kohlenstoffs müßte aber induktiv Elektronendichte vom Bor-Atom abziehen. Im Gegensatz zur Vinylgruppe sollte die Alkynylgruppe daher ein schlechterer  $\pi$ -Donor

<sup>11)</sup> A. J. Ashe III und P. Shu, J. Am. Chem. Soc. 93, 1804 (1971).

sein. Nach der Beziehung von *McConnel*<sup>12)</sup> errechnet sich bei Verwendung von Standardabständen eine Hochfeldverschiebung von fast 4 ppm für  $\delta^{11}\text{B}$  pro gebundener Alkynylgruppe auf Grund der diamagnetischen Anisotropie der Dreifachbindung. Die um diesen Betrag korrigierten  $\delta^{11}\text{B}$ -Daten der Alkynylborane fallen dann in den Bereich der vergleichbaren Alkenylborane, was für ähnliche Bindungsverhältnisse spricht.

Bei den (Dialkylamino)alkynylboranen 9–17 liegt  $\delta^{11}\text{B}$  trotz dieser Korrektur bei vergleichsweise hohem Feld. Die  $\delta^{14}\text{N}$ -Werte für die  $\text{R}_2\text{N}$ -Gruppen sind jedoch weniger positiv als in den entsprechenden (Dialkylamino)alkylboranen<sup>13,14)</sup>. Dies zeigt, daß das Bor-Atom in den Alkynylboranen auf Grund des induktiven Effekts der Alkynylgruppe ein stärkerer  $\pi$ -Akzeptor ist und daher die  $\text{BN}$ - $\pi$ -Rückbindung verstärkt wird. Die dadurch verminderte  $\pi$ -Elektronendichte am Stickstoff führt zu einer Tieffeldverschiebung von  $\delta^{14}\text{N}$ , während der Bor kern entsprechend besser abgeschirmt wird. In 20 wirkt die  $\text{CC}$ -Dreifachbindung als  $\pi$ -Ligand, und der Anisotropieeffekt ist damit aufgehoben. Dementsprechend hat  $\delta^{11}\text{B}$  für 20 fast denselben Wert wie 1,3-Dimethyl-2-vinyl-1,3,2-diazaborolidin<sup>15)</sup>.

Es sollte jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß analoge Betrachtungen für  $\delta^{13}\text{C}$  von Alkinen des Typs  $\text{>C-C}\equiv\text{C-}$  gezeigt haben, daß die *McConnel*-Gleichung<sup>12)</sup> die  $^{13}\text{C}$ -Hochfeldverschiebung der zur Dreifachbindung unmittelbar benachbarten Kohlenstoff-Atome nicht erklärt<sup>16)</sup>. *Rosenberg et al.*<sup>17)</sup> stellten hierzu die Hypothese einer Kopplung von Ringströmen auf, die zu einer Verstärkung des Anisotropieeffekts führen soll.

Eine Änderung des Substituenten R in der Alkynylgruppe  $\text{C}\equiv\text{C-R}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) hat praktisch keinen Einfluß auf  $\delta^{11}\text{B}$  (Vergleiche 10 mit 11, 14 mit 15, 16 mit 17).  $\delta^{11}\text{B}$  von Bis(boryl)acetylenen ist kaum verschieden von  $\delta^{11}\text{B}$  für monoborylierte Alkine (vgl. 10, 11 mit 13 oder 9 mit 12), wogegen  $\Delta^{14}\text{N}$  von 12 weitaus größer ist als in 9, 16, 17, was auf eine stärkere Beanspruchung der  $\pi$ -Rückbindungsfähigkeit der Stickstoffe hinweist.  $\delta^{11}\text{B}$  von 1 liegt bei etwas höherem Feld als von 4, was verständlich ist, da keine Amino-Gruppen am Bor gebunden sind, die das Elektronendefizit des Bors ausgleichen. Das NMR-Signal von 5 ist gegenüber dem der nichtcyclischen Verbindungen 1–3 zu tiefem Feld verschoben. Bor in einem fünfgliedrigen Ring ist immer weniger abgeschirmt, offenbar eine Folge der Änderung der Bindungswinkel am Bor-Atom.

Direkte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen von Organoboranen zur Beobachtung der Resonanz des borgebundenen Kohlenstoffs sind erschwert als Folge des Quadrupolmoments der Kerne  $^{10}\text{B}$  und  $^{11}\text{B}$  und der Spin-Spin-Kopplung mit diesen Kernen. Darum bieten sich hier Doppelresonanzmessungen  $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$  besonders an. Als zur Messung geeignete Verbindung erwies sich 16, welches nicht zur Dimerisation neigt, wie etwa 14. Die  $^{13}\text{C}$ -Satellitensignale der Ethinylprotonen mit den Kopplungskonstanten  $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$  (240 Hz) und  $^2J(^{13}\text{C}^1\text{H})$  (51.0 Hz) lassen sich bei hinreichender Spektrumamplitude registrieren.  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -Experimente zeigen, daß  $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$  (+132 Hz) dasselbe Vorzeichen besitzt

<sup>12)</sup> H. M. *McConnel*, *J. Phys. Chem.* **27**, 226 (1956).

<sup>13)</sup> W. *Beck*, W. *Becker*, H. *Nöth* und B. *Wrackmeyer*, *Chem. Ber.* **105**, 2883 (1972).

<sup>14)</sup> H. *Nöth* und B. *Wrackmeyer*, *Chem. Ber.* **106**, 1145 (1973).

<sup>15)</sup> Die IR-Daten stützen die Interpretation:  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  (11)  $2190\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  (20)  $1630\text{ cm}^{-1}$ ; vgl. R. *Goetze*, Dissertation, Univ. München 1976.

<sup>16)</sup> D. E. *Dorman*, M. *Jautelot* und J. D. *Roberts*, *J. Org. Chem.* **38**, 1026 (1973).

<sup>17)</sup> D. *Rosenberg* und W. *Dreuth*, *Tetrahedron* **27**, 3893 (1971).

wie  ${}^2J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ , welches im Propin als positiv bestimmt wurde<sup>18)</sup>. Somit bestätigen die Kopplungskonstanten  ${}^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$  in Organylboranen qualitativ den erwarteten Trend, nämlich eine Zunahme der Kopplungskonstante mit steigendem s-Charakter des Kohlenstoffs, was auch für  ${}^1J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$  beobachtet wurde, wie folgende Gegenüberstellung lehrt:

		${}^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ (Hz)		${}^1J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$ (Hz)
sp <sup>3</sup> -sp <sup>3</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> B-NH <sub>2</sub> -i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+36 <sup>19)</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C	+36.9 <sup>20)</sup>
sp <sup>3</sup> -sp <sup>2</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> B	+52 <sup>19)</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O	+40.6 <sup>20)</sup>
sp <sup>2</sup> -sp <sup>2</sup>	(CH <sub>2</sub> =CH) <sub>3</sub> B	+<65 <sup>21)</sup>	 -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	+52.2 <sup>20)</sup>
sp-sp <sup>2</sup>	(HC≡C) <sub>2</sub> B-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	+132	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C-C≡C-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	+123 <sup>20)</sup>
sp-sp	-	-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C≡C-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	+185 <sup>22)</sup>

${}^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -Messungen am Satelliten mit  ${}^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$  ergaben keine meßbare Kopplung  ${}^2J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ , was dann auch mittels  ${}^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$  am gleichen Satelliten bestätigt wurde. Hierbei findet sich das  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Signal als relativ scharfes Dublett.  ${}^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ -Experimente am anderen Satelliten [ ${}^2J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ ] bestätigen, daß das  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in der Tat sehr breit und ohne erkennbare Feinstruktur ist, so daß hier  $\delta^{13}\text{C}$  lediglich mit  $\pm 2$  ppm Genauigkeit bestimmt werden konnte.

Tab. 2.  ${}^{13}\text{C}$ -Kernresonanzdaten von Alkylboranen und ihren Vergleichsverbindungen

Verbindung	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) <sup>a)</sup> C <sub>α</sub>	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) <sup>a)</sup> C <sub>β</sub>	$\Delta^{13}\text{C}_{\beta}$ <sup>b)</sup> (ppm)	${}^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ (Hz)	${}^2J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ (Hz)	${}^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ (Hz)
(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> B-C <sup>α</sup> ≡C <sup>β</sup> H <sup>c)</sup>	-	91.4	21.4	240	-	-
(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> B-C≡C-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>c)</sup>	-	104.9	20.9	-	-	-
<b>16</b> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N-B(C≡CH) <sub>2</sub>	84.4 <sup>b)</sup>	85.0 <sup>b)</sup>	15.0 <sup>b)</sup>	240 <sup>b)</sup>	51.0 <sup>b)</sup>	132 <sup>b)</sup>
H-C≡C-H <sup>d)</sup>		70.0	-	249	50.8 <sup>e)</sup>	-
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -C≡CH <sup>f)</sup>	83.0	66.0	-	248	-	-
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-C≡CH <sup>f)</sup>	89.6	23.4	-46.6	263	61 <sup>g)</sup>	-
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S-C≡CH <sup>f)</sup>	72.6	81.4	11.4	253	51.6 <sup>g)</sup>	-
(sek-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> P-C≡CH <sup>f)</sup>	83.2	92.7	22.7	245	45.8 <sup>g)</sup>	-
(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Ge-C≡CH <sup>f)</sup>	84.8	91.5	21.5	236	42 <sup>g)</sup>	-

a)  $\delta^{13}\text{C}$  in ppm gegen (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si = 0; + Vorzeichen bedeutet Verschiebung zu tiefem Feld.

b) Verschiebungsdifferenz gegenüber dem entsprechenden Kohlenstoff im Acetylen bzw. 1-Hexin.

c) Lit. <sup>10)</sup>.

d) Lit. <sup>20)</sup>.

e)  ${}^2J(^{13}\text{C}^1\text{H})$  von CH<sub>3</sub>C≡C-H<sup>18)</sup>.

f) Lit. <sup>17)</sup>.

g)  ${}^2J(^{13}\text{C}^1\text{H})$  von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O-C≡CH; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S-C≡CH; (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P-C≡CH; (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Ge-C≡C-H; M. P. Simmonin, Bull. Soc. Chim. Fr. **1966**, 1774.

h)  $\delta^{13}\text{C}_{\alpha} \pm 2$  ppm,  $\delta^{13}\text{C}_{\beta} \pm 0.3$  ppm;  ${}^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) \pm 0.5$  Hz;  ${}^2J(^{13}\text{C}^1\text{H}) \pm 0.5$  Hz;  ${}^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B}) \pm 15$  Hz.

<sup>18)</sup> H. Dreeskamp, E. Sackmann und G. Stegmeier, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **67**, 860 (1963).

<sup>19)</sup> W. McFarlane, B. Wrackmeyer und H. Nöth, Chem. Ber. **108**, 3831 (1975).

<sup>20)</sup> J. B. Stothers, Carbon-13-NMR-Spectroscopy, Academic Press, New York 1972.

<sup>21)</sup> L. W. Hall, B. W. Lowman, P. B. Ellis und J. D. Odom, Inorg. Chem. **14**, 580 (1975).

<sup>22)</sup> P. E. Hansen, O. K. Poulsen und A. Berg, Org. Magn. Reson. **7**, 405 (1975).

Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Daten von **16** finden sich mit den bereits bekannten Werten<sup>10)</sup> für zwei weitere Alkynylborane in Tab. 2. Eine Tieffeldverschiebung  $\Delta^{13}\text{C}$  von 15 ppm im Vergleich zu  $\delta^{13}\text{C}$  von Acetylen läßt sich mit einer Verlagerung von  $\pi$ -Ladungsdichte zum Bor hin erklären. Aufschlußreicher ist jedoch die Interpretation der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Sinne von *Rosenberg et al.*<sup>17, 23)</sup>. Danach gibt die Summe  $\Sigma^{13}\text{C}_{\alpha\beta}$  von  $\delta^{13}\text{C}$  für  $\text{C}_\alpha$  und  $\text{C}_\beta$  einen Anhaltspunkt für die  $\pi$ -Ladungsdichte der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung, und die Differenz  $\Delta^{13}\text{C}_{\alpha\beta}$  stellt ein Maß für ihre Polarität dar. Ein Vergleich der Summen für **16** mit  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5$  oder  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9$  weist **16** einen merklichen Anteil der Grenzstruktur  $\text{H}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\overset{\ominus}{\text{C}}=\overset{\ominus}{\text{B}}\langle$  zu. Die Differenz läßt jedoch auf eine unpolare CC-Bindung schließen: Der mesomere Effekt der Borylgruppe wird demnach durch den induktiven Effekt kompensiert.

Tab. 3.  $\delta^1\text{H}$ -Werte von Ethinylprotonen

$\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{X} = (\text{CH}_3\text{O})_2\text{B}^{\text{b)}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NB}\langle$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NB}\langle$					
		<b>14</b>	<b>16</b>	<b>19</b>				
$\delta^1\text{H}^{\text{a)}$	2.79	2.72	2.71	1.93				
$\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{H}^{\text{c)}$	$\text{CH}_3^{\text{d)}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^{\text{d)}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^{\text{d)}$	$\text{F}^{\text{e)}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}^{\text{d)}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}^{\text{d)}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^{\text{d)}$
$\delta^1\text{H}^{\text{a)}$	1.80	1.76	2.15	1.33	1.57	2.19	2.70	2.64

a) In ppm zu tiefem Feld von  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ .

b) Lit.<sup>2)</sup> in Dioxan.

c) Lit.<sup>18)</sup>.

d) Lit.<sup>17)</sup>.

e) *W. J. Middleton und W. H. Sharkey, J. Am. Chem. Soc.* **81**, 803 (1959).

In Tab. 3 sind einige  $\delta^1\text{H}$ -Werte von Ethinylprotonen zusammengestellt. Die Deutung dieser Daten ist nicht problemlos, da hier nicht nur Elektronegativität der Substituenten und mesomere Effekte, sondern auch die diamagnetische Anisotropie der CC-Dreifachbindung zu berücksichtigen ist, die bei einer Änderung der Substituenten sicherlich nicht als konstant angesehen werden kann. So sollte etwa eine Verschiebung von  $\pi$ -Ladungsdichte aus der Dreifachbindung zum Bor den Anisotropieeffekt mindern. Dies hätte eine Tieffeldverschiebung von  $\delta^1\text{H}$  relativ zu Acetylen zur Folge. Analoges gilt für das Paar **14** und **19**. Im dimeren (Dimethylamino)diethinylboran (**19**) liegt tetrakoordiniertes Bor vor, das keine  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit besitzt. Die Resonanz der Ethinylprotonen ist, bezogen auf das Monomere **14**, um 0,8 ppm zu höherem Feld verschoben. Diese Differenz läßt sich mit dem mesomeren Effekt alleine nicht begründen, zumal die  $\delta^1\text{H}$ -Daten der Vergleichsverbindungen vermuten lassen (siehe Tab. 3), daß der Anisotropieeffekt eine wesentliche Rolle spielt.

Wir danken Herrn Professor Dr. *W. McFarlane*, der uns die Durchführung der Doppelresonanzmessungen ermöglichte, und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für ein Reisestipendium. Ferner danken wir Frau *L. Moser* und Herrn *K. Schönauer* für analytische Arbeiten.

<sup>23)</sup> *D. Rosenberg, J. W. de Haan und W. Breuth, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **87**, 1387 (1968).

## Experimenteller Teil

<sup>11</sup>B- und <sup>14</sup>N-NMR-Spektren: Varian HA-100 bei 32.1 bzw. 7.22 MHz. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A-60. Doppelresonanzmessungen: JEOL-C-60-H-Spektrometer, wobei ein Schlumberger-FS-30-Frequenzgenerator verwendet wurde, um zusammen mit einem abgestimmten Verstärker die Frequenzen für <sup>11</sup>B und <sup>13</sup>C zu erzeugen. Die grundlegende Spektrometerfrequenz wurde ebenfalls vom Frequenzgenerator kontrolliert, und die Messung im field sweep mit externem H<sub>2</sub>O-lock vorgenommen. Die Resonanzfrequenzen wurden für die Feldstärke korrigiert, bei der das Protonenresonanzsignal von Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> genau bei 100000000 Hz liegt<sup>24)</sup>.

Bei der *Darstellung der Alkinylborane* mußte streng auf Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit geachtet werden. Die Lösungsmittel wurden nach bekannten Verfahren gereinigt und getrocknet. Die nötigen Borhalogenide wurden nach Literaturvorschriften dargestellt<sup>25)</sup>. Lithiumpropinid erhielten wir durch Umsetzung von n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li mit Propin in Hexan, Ethinylmagnesiumbromid nach Jones et al.<sup>26)</sup>. Sie wurden unmittelbar nach der Herstellung umgesetzt. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sn(C≡CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ließ sich aus (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub> und LiC≡CCH<sub>3</sub> in 70proz. Ausbeute darstellen. In Tab. 4 sind die physikal. und analytischen Daten der dargestellten Verbindungen zusammengestellt. **1**, **4** und **5** zersetzten sich bereits bei tiefer Temperatur, teilweise innerhalb von 24 h, vollständig.

*Dimethyl(1-propinyl)boran (1)*: In 6.1 g (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sn(C≡CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (26.8 mmol) wurden bei -78°C ohne Lösungsmittel (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BBr (48.5 mmol) kondensiert. Nach der stark exothermen Reaktion wurden von dem braunschwarzen Reaktionsprodukt die flüchtigen Anteile bei -30°C/0.1 Torr abkondensiert und mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (δ<sup>1</sup>H CCH<sub>3</sub> 2.02 ppm; BCH<sub>3</sub> 0.72 ppm in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) identifiziert; Ausb. 1.1 g ≅ 29%.

*Bis(dimethylboryl)acetylen (4)*: 5 g (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BBr (42 mmol) wurden bei -78°C ohne Lösungsmittel unter Rühren auf fein gemahlene Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub> kondensiert. Die flüchtigen Anteile wurden bei -10°C/0.1 Torr abgezogen, Ausb. 0.8 g ≅ 21% (δ<sup>1</sup>H BCH<sub>3</sub> 0.97 ppm, Schulter bei 0.77 ppm, vermutlich B(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; δ<sup>11</sup>B = -74.0, -86.0 ppm).

*Di(1-borolanyl)acetylen (5)*: Eine Lösung von 2.2 g (23.4 mmol) 1-Chlorborolan in 15 ml Hexan wurde bei -78°C unter Rühren zu einer Lösung von 4.12 g (11.7 mmol) Bis(trimethylstannyl)acetylen in 20 ml Hexan getropft. Bei Raumtemp. wies die Lösung <sup>11</sup>B-NMR-Signale für **5** und wenig 1,4-Di(1-borolanyl)butan (-76.3 und -92.5 ppm) auf, wobei letzteres neben 4.5 g (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnCl als einziges Produkt isoliert wurde. Zurück blieb ein schwarzbraunes harzartiges Produkt.

*Phenyl-di(1-propinyl)boran (6)*: 3.1 g (13.6 mmol) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sn(C≡CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurden in 50 ml Hexan/30 ml Paraffinöl (Siedebereich 300–350°C) gelöst und bei -78°C mit 2.16 g (13.6 mmol) Phenylbordichlorid (gelöst in 30 ml Hexan) umgesetzt. Das Hexan wurde bei 0°C/0.1 Torr abgezogen und das (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> bei 50°C/0.1 Torr absublimiert. Aus der zurückgebliebenen schwarzbraunen Paraffinlösung erhielten wir durch Kurzwegdestillation eine Fraktion (70 bis 71°C/10<sup>-2</sup> Torr), die in der auf -78°C gekühlten Vorlage farblos auskristallisierte; (<sup>1</sup>H-NMR: CCH<sub>3</sub> δ = 2.14, m-H, p-H von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 7.45, o-H von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 8.16 ppm, im Verhältnis 6:3:2), Ausb. 0.69 g ≅ 30%. Oberhalb 0°C verfärbte sich **6** sofort braun, weshalb auf C,H-Analysen verzichtet wurde. Die Boranalyse ergab 6.14% B, errechnet 6.51%.

Die Darstellung der (Dialkylamino)alkinylborane wird an Hand zweier typischer Beispiele beschrieben.

<sup>24)</sup> W. McFarlane, Annu. Rep. NMR Spectrosc. **1**, 135 (1968).

<sup>25)</sup> K. Niedenzu, Organomet. Chem. Rev. **1**, 305 (1966).

<sup>26)</sup> E. R. H. Jones, L. Skattebøl und M. Whiting, Org. Synth. **39**, 56 (1954).

Tab. 4. Analytische Daten der nach den Methoden A und B dargestellten Borane 9 – 17

Verbindung	Darst.- Methode	% Ausb.	Sdp. (°C/Torr) [Schmp., °C]	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
Bis(dimethylamino)-1-propinylboran (9)	B	78	74 – 76/18	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> BN <sub>2</sub> (138.2)	Ber. 61.20 10.89 20.38 Gef. 60.03 11.61 18.71
1,3-Dimethyl-2-(1-propinyl)-1,3,2-diazaborolidin (10)	B	82	31 – 33/1	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> BN <sub>2</sub> (136.0)	Ber. 61.82 9.63 20.59 Gef. 60.54 11.17 23.78
1,3-Dimethyl-2-(phenylethynyl)-1,3,2-diazaborolidin (11)	B	78	[50 – 51]	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> BN <sub>2</sub> (198.1)	Ber. 72.80 7.63 14.13 Gef. 68.79 7.64 13.02
Bis[bis(dimethylamino)boryl]acetylen (12)	B	62	106 – 107/1	C <sub>18</sub> H <sub>40</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub> (334.2)	Ber. 64.69 12.07 16.77 Gef. 64.87 12.61 12.74
Bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl)acetylen (13)	a)	75	[102 – 106]	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub> (217.9)	Ber. 55.11 9.25 25.71 Gef. 52.14 8.94 21.88
(Dimethylamino)diethinylboran (14)	A	70	41/30 [101.5 – 102.5] <sup>b)</sup> (dimer)	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> BN (104.9)	Ber. 68.67 7.68 13.35 Gef. 66.06 7.34 12.94
(Dimethylamino)di(1-propinyl)boran (15)	B	60	29 – 31/10 <sup>-1</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> BN (133.0)	Ber. 72.24 9.09 10.53 Gef. 70.27 8.78 11.12
(Diethylamino)diethinylboran (16)	A	58	54 – 56/18	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> BN (133.0)	
(Diethylamino)di(1-propinyl)boran (17)	B	78	44 – 46/10 <sup>-3</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> BN (161.1)	Ber. 74.57 8.70 10.01 Gef. 74.38 8.55 10.46

a) Durch Reaktion von 12 mit N,N'-Dimethylethylendiamin.

b) Molekülmasse gef. 216, ber. 210.

(*Dimethylamino*)diethinylboran (14) (Methode A): Aus 6.55 g  $C_2H_5Br$  (0.06 mmol) in 70 ml THF wurde  $C_2H_5MgBr$  hergestellt. Bei Raumtemp. löste man Acetylen, welches durch eine Falle ( $-78^\circ C$ ) und  $H_2SO_4$  geleitet wurde, unter Rühren in 70 ml THF und tropfte die Lösung von  $C_2H_5MgBr$  in THF innerhalb von 3.5 h zu. Die entstandene klare Lösung von  $HC\equiv CMgBr$  kann ohne weitere Konzentrationsbestimmung eingesetzt werden.

In einem Dreihalskolben wurden bei  $-35$  bis  $-40^\circ C$  3.78 g  $Cl_2BN(CH_3)_2$  (0.03 mmol), frisch destilliert) in 50 ml Diethylether vorgelegt und die  $HC\equiv CMgBr$ -Lösung unter Rühren innerhalb 1 h zugetropft. Dann ließ man auftauen, absetzen und dekantierte unter Stickstoff. Die flüchtigen Bestandteile des verbleibenden Rückstandes wurden bei  $\approx 1$  Torr abgezogen, wobei man bis auf  $\approx 120^\circ C$  erhitze. Aus der dekantierten Lösung wurden ebenfalls die flüchtigen Bestandteile abgezogen, und anschließend wurde vom Lösungsmittel durch fraktionierte Destillation abgetrennt und 2.2 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.  $41^\circ C/30$  Torr erhalten. Sie schied bald Kristalle aus, und nach 2 Tagen war sie vollständig kristallisiert. Die Kristalle lassen sich bei  $100^\circ C/10^{-1}$  Torr sublimieren, Schmp.  $101.5 - 102.5^\circ C$ .

*Bis(dimethylamino)1-propinylboran* (9) (Methode B): Aus  $n-C_4H_9Li$ /Hexan (1.57 mmol) wurden durch Einleiten von Propin bei  $-50^\circ C$  0.05 mmol  $LiC\equiv CCH_3$  hergestellt. Man ließ kurz auf Raumtemp. kommen, kühlte dann wieder auf  $-30$  bis  $-40^\circ C$  ab und tropfte in die Suspension 5.15 g (0.05 mmol) *Bis(dimethylamino)borchlorid* in 10 ml Hexan, wobei kräftig gerührt wurde. Nach Filtrieren und fraktionierter Destillation erhielten wir 3.8 g einer farblosen Flüssigkeit von Sdp.  $76^\circ C/18$  Torr.

[269/76]